Ueber die Bildung

von

Diphenylderivaten aus Diazokörpern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Krafft

aus Fahrnau in Baden.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1896.

Ueber die Bildung

von

Diphenylderivaten aus Diazokörpern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Krafft

aus **Fahrnau** in Baden.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0010

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor *Piccard* für das rege Interesse, womit er meine Studien verfolgte, sowie Herrn Professor *Nietzki* für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung der Arbeit stets erteilte, meinen besten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Die Bildung von Diphenyl resp. seiner Homologen aus Diazoverbindungen ist schon des öftern beobachtet worden, insbesondere bei Einwirkung reduzierender Mittel. So erhielten Culmann und Gasiorowski[1]) Diphenyl beim Behandeln von Diazobenzolchlorid mit Zinnchlorür in einer Ausbeute von 2—4 %, wechselnd je nach der Menge des angewandten Zinnsalzes. Zu denselben Resultaten führten Versuche mit Diazobenzolsulfat in Gegenwart überschüssiger verdünnter Schwefelsäure; bis 9 % Diphenyl wurden erhalten bei Einwirkung von Zinnchlorür auf die doppelt molekulare Menge Diazobenzolformiat.

Bessere Ausbeute erzielte bald nachher Gattermann[2]), der Diazobenzolsulfat in alkoholischer Lösung mit Kupferpulver (auch Zink- oder Eisenpulver) behandelte; hierbei scheinen sowohl das Kupfer als auch der Alkohol an der Reduktion des Diazobenzols zu Diphenyl mitzuwirken, indem

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 22, Ref. 741.
[2]) „ „ „ „ „ 23, 1226.

ersteres in Oxydationsprodukte, letzterer in Aldehyd übergeführt wird. Die Ausbeute betrug bis zu 22%.

R. Hirsch[1]) beobachtete die Bildung von Oxydiphenyl beim Erwärmen des Diazobenzolchlorids während zweier Stunden auf 50°, ebenso bei der Einwirkung von Diazobenzollösung auf Phenol unter geeigneten Bedingungen.

G. Oddo[2]) untersuchte die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Diazobenzolchlorid, wobei sich in beträchtlicher Menge Diphenyl bildet; letzteres entsteht auch dann, wenn Chloroform und Diazobenzolchlorid bei Gegenwart des Gladstone-Tribe'schen Zink-Kupferpaares aufeinander reagieren.

Diazobenzolnitrat und absoluter Aethylalkohol wirken nach Beeson[3]) bei gewöhnlicher Temperatur derart aufeinander ein, dass auch Diphenylbildung eintritt. Findet die Einwirkung des absoluten Alkohols auf Diazobenzolnitrat in Gegenwart von reinem Natriumhrydroxyd statt, so entsteht Diphenyl in grösserer Menge; die Reaktion liefert die gleichen Resultate in Gegenwart von Zinkstaub.

Oddo und Curatolo[4]) erhielten p- und o-Phenyltolyl, indem sie gleiche Moleküle Anilin und p- bez. o-Toluidin diazotierten und das Gemisch mit Natriumamalgam in Reaktion treten liessen.

Auch bei der Oxydation von Diazobenzol mit Ferridcyankalium konnten Bamberger und Storch[5]) Diphenyl in geringer Menge nachweisen, während als Hauptprodukt Diazo-

---

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 23, 3705.
[2]) „ „ „ „ „ 24, Ref. 369.
[3]) „ „ „ „ „ 27, „ 512.
[4]) „ „ „ „ „ 28, „ 389.
[5]) „ „ „ „ „ 26, 471.

benzolsäure entsteht neben Phenylferrocyanwasserstoffsäure, Nitrosobenzol, Azobenzol und Nitrobenzol.

Bewirkt man nach Bamberger und Landsteiner[1]) die Oxydation der Diazolösung mit verdünntem Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, so entsteht wieder der Hauptmenge nach Diazobenzolsäure und in nur untergeordnetem Masse Diphenyl, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol und Phenylisonitril.

Möhlau und Berger[2]) erwärmten die Suspension eines Diazosalzes in einem Ueberschuss einer cyklischen Verbindung auf dem Wasserbade; hierbei treten in der Regel zwei Reaktionen neben einander auf: Entstehung von Stickstoff und Salzsäure unter Bildung eines Produktes, welches die beiden cyklischen Reste in durch Kohlenstoff vermittelter Bindung enthält, zugleich Eliminierung von Stickstoff unter Entstehung des Chlorproduktes; letzteres ist ausschliesslich der Fall, wenn das Diazochlorid einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthält oder wenn der vorhandenen eine zweite cyklische Kohlenstoffkette angelagert ist. Die Reaktion war viel lebhafter und ergab eine grössere Ausbeute, wenn dem Gemisch Aluminiumchlorid zugefügt wurde, und zwar insbesondere bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und dem Tiophen, während bei Pyridin und Chinolin die Gegenwart von Aluminiumchlorid überflüssig war.

Vor einigen Jahren machte Braunschweig[3]) die Beobachtung, dass sich bei dem Versuche, aus Ortho-Nitrodiazobenzolparasulfosäure nach der Sandmeyer'schen Methode mittelst Kupferchlorür und Salzsäure das Chlorsubstitutions-

---

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 26, 482.

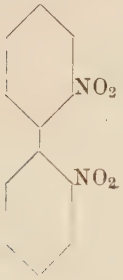
[2]) „ „ „ „ „ 26, 1994.

[3]) Inaug.-Diss. Basel.

produkt darzustellen, der Hauptmenge nach ein chlorfreier Körper bildete, der sich als Dinitrodiphenyldisulfosäure erwies.

Vorliegende Arbeit hat nun den Zweck, beschriebene Reaktion bei ähnlich zusammengesetzten Körpern in Anwendung zu bringen und das Reaktionsprodukt auf Diphenylderivate zu untersuchen.

o-Dinitrodiphenyl.



Wird Ortho-Nitranilin diazotiert und nach der Sandmeyer'schen Reaktion mit Kupferchlorürlösung behandelt, so bildet sich in ziemlich guter Ausbeute das Ortho-Nitrochlorbenzol neben einem Diphenylderivat, das sich mit dem von Täuber gefundenen Ortho-Dinitrodiphenyl als identisch erwiesen hat.

30 gr Ortho-Nitranilin wurden in 480 gr konzentrierter Salzsäure und 240 gr Wasser gelöst und, nachdem gut mit Eis gekühlt war, mit 15 gr Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung wurde sodann allmählich unter häufigem Umschütteln in 150 ccm Kupferchlorürlösung gegeben — die Kupferchlorürlösung wurde nach der Sandmeyer'schen Vorschrift dargestellt aus 375 gr Kupfervitriol, 150 gr Kochsalz, 200 gr Kupfer, 750 gr Wasser und 1500 gr Salzsäure; die Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie farblos geworden ist, und fügt hernach noch 350 gr Salzsäure hinzu; 93 gr Anilin entsprechen 600 ccm Kupferchlorürlösung.

Nach dem Uebertreiben des Ortho-Nitrochlorbenzols mit Wasserdampf blieb in der Mehrzahl der Fälle ein nur sehr geringer Rückstand. Die alkoholische Lösung desselben wurde

mit Tierkohle längere Zeit gekocht; zu der filtrierten Flüssigkeit wurde sodann so lange Wasser zugesetzt, bis eben Trübung eintrat. Beim Erkalten schied sich das vermutete Ortho-Dinitrodiphenyl noch unrein aus, aus welchem Grunde beschriebene Operation noch einige Male wiederholt wurde. Nachdem zuletzt die Krystallisation aus reinem Alkohol vorgenommen worden war, so wurden schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 124° erhalten.

Die Krystalle wurden bei 100° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen.

I. 0,2654 gr Substanz gaben
0,5762 gr Kohlensäure und
0,0896 gr Wasser.

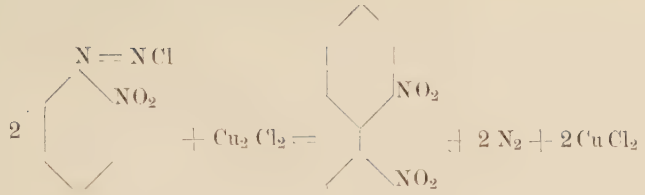
II. 0,2800 gr Substanz gaben bei
738,5 mm Druck und
22° C. 29,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_4)_2\ (NO_2)_2$	I.	II.
C = 59,02%	59,19%	
H = 3,28%	3,73%	
N = 11,47%		11,85%
O = 26,23%	—	
100,00%		

Ernst Täuber[1]) stellt das Ortho-Dinitrodiphenyl aus Meta-Dinitrobenzidin dar durch Ueberführung desselben in die Tetrazoverbindung und Zersetzung der letzteren mit Alkohol. Den Schmelzpunkt giebt er auch bei 124° an; es findet hierin also Übereinstimmung beider Substanzen statt.

Der Vorgang der Diphenylbildung, bei dem wahrscheinlich das Kupferchlorür seinen reduzierenden Einfluss ausübt, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 24, 197.



Die Ausbeute von Ortho-Dinitrodiphenyl war in der Regel nur sehr gering; Versuche, durch Aenderungen in der Ausführung der Operation bessere Resultate zu erzielen, blieben ohne Erfolg. So wurde nicht nur die Diazolösung in die Kupferchlorürlösung gegossen, sondern es wurde auch umgekehrt die Kupferchlorürlösung in die Diazolösung gegeben. Eine weitere Abänderung bestand darin, dass die Diazolösung innerhalb $^3/_4$ Stunden, bei andern Versuchen auf einmal, zur Kupferchlorürlösung gesetzt wurde. Auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Kupferchlorürlösung oder beim Erwärmen derselben auf 50° konnte keine wesentlich bessere Ausbeute erreicht werden.

o-Diamidodiphenyl und Carbazol.

Zur Kontrolle wurde aus dem Ortho-Dinitrodiphenyl noch die entsprechende Amidoverbindung und hieraus das Carbazol nach der von Täuber[1]) angegebenen Methode dargestellt.

Das Nitroprodukt wird mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Nach dem Entfernen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff fällt das Reduktionsprodukt auf Zusatz von Ammoniak als ein Oel aus, das indessen bald erstarrt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wird die Base in ganz

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 24, 200.

farblosen Blättchen erhalten, die bei 77° schmelzen (Täuber fand 81°).

Wird Ortho-Diamidodiphenyl mit der sechsfachen Menge 15%iger Salzsäure im geschlossenen Rohre während zehn Stunden auf 200° erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten das Carbazol z. T. in dunkelgefärbten Krusten, z. T. in roten Krystallblättchen aus. Aus Toluol umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 238° und konnte ferner durch die entstehende grüne Färbung der schwefelsauren Lösung mit Oxydationsmitteln und durch die rote Verbindung mit Pikrinsäure identifiziert werden.

m-Dinitrodiphenyl.

Unterwirft man Meta-Nitrodiazobenzolchlorid der Sandmeyer'schen Reaktion, so bildet sich analog dem vorigen als Nebenprodukt ebenfalls ein Diphenylderivat, dessen Eigenschaften sich deckten mit dem gleichfalls schon bekannten Meta-Dinitrodiphenyl.

30 gr Meta-Nitranilin wurden in 200 gr Wasser und der eben genügenden Menge konzentrierter Salzsäure gelöst; die Lösung wurde hierauf zur Abscheidung der sie begleitenden Unreinheiten tropfenweise mit Ammoniak versetzt und nach dem Filtrieren der Rest der anfangs abgewogenen 180 gr Salzsäure zugegeben. Die mit Eis gut gekühlte salzsaure Lösung wurde mit 15 gr Natriumnitrit diazotiert und sodann allmählig und unter häufigem Umschütteln in 150 ccm Kupferchlorürlösung eingetragen.

Das gebildete Meta-Nitrochlorbenzol schied sich teilweise in rotbraunen Flocken, teilweise nach längerem Stehen in farblosen Krystallen ab. Nach mehrstündigem Uebertreiben mit Wasserdampf blieb eine feste, gelb bis schwarzbraun gefärbte Masse zurück, die getrocknet ungefähr 25—30% der angewandten Menge Meta-Nitranilin ausmachte.

Die Krystallisation bot viele Schwierigkeiten dar; am besten gelang sie, wenn man zunächst den Rückstand zur Entfernung des noch eingeschlossenen Meta - Nitrochlorbenzols mit heissem Alkokol digerierte; hierauf wurde die Masse in wenig Anilin heiss gelöst und so lange tropfenweise Alkokol zugesetzt, bis sich eben Krystalle auszuscheiden anfingen. Beim Erkalten blieb eine Krystallmasse zurück, aus der erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigäther (bei Zusatz von Tierkohle) ganz farblose Nädelchen isoliert werden konnten. Der Schmelzpunkt wurde bei 198° gefunden. Aus dem Rückstande wurde ungefähr die Hälfte reines Produkt gewonnen; die Ausbeute betrug demgemäss 12—15%.

Die Krystalle sind vollständig unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, lösen sich dagegen leicht in heissem Anilin, Eisessig und Essigäther auf.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

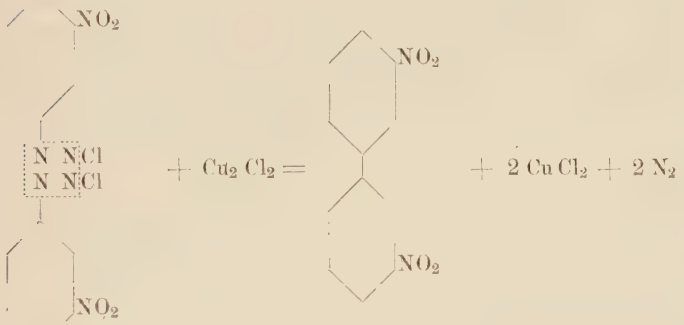
I. 0.2327 gr Substanz gaben
0.5076 gr Kohlensäure und
0.0754 gr Wasser.

II. 0.2230 gr Substanz gaben bei
742.5 mm Druck und 20° C.
22.8 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_4)_2\ (NO_2)_2$	I.	II.
C = 59,02%	59,48%	—
H = 3,28%	3,61%	
N = 11,47%	—	11,70%
O = 26.23%	—	—
100,00%		

Sowohl die Analysenresultate als auch die physikalischen Eigenschaften lassen es als unzweifelhaft erscheinen, dass das zuerst von Brunner und Witt[1]) gefundene Meta-Dinitrodiphenyl vorliegt. Lezteres erhielten genannte Forscher aus Ortho-Dinitrobenzidin durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol. Brunner und Witt beschreiben das Dinitrodiphenyl als einen gelb bis orange gefärbten Körper, während es mir gelungen ist, dasselbe ganz farblos zu erhalten, insbesondere beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

Der Vorgang der Diphenylbildung scheint auch hier wieder auf einem Reduktionsprozess zu beruhen, der durch folgende Gleichung klar gemacht wird:



m-Diamidodiphenyl.

Zur weiteren Identifizierung der Substanz wurde das Meta-Diamidodiphenyl und sein Acetylderivat dargestellt.

Der Nitrokörper wird auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure behandelt. Bald scheidet sich ein weisses Zinndoppelsalz

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 20, 1028.

aus; um die Fällung desselben zu vervollständigen, wird die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Das krystallinische Produkt wird filtriert, in Wasser gelöst und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die filtrierte Lösung wird auf dem Wasserbade etwas eingeengt und wiederum Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet; es fällt hierbei das salzsaure Salz des Meta-Diamidodiphenyls in weissen Krystallen aus. Letzteres ist in Wasser sehr leicht löslich; aus heisser verdünnter Salzsäure kann es in feinen Nädelchen erhalten werden.

Bei Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung fällt die Base als ein Oel aus, das bald erstarrt. Der Amidokörper ist unlöslich in Wasser; leicht löst er sich dagegen in Äther, Benzol, Alkohol, Essigäther und Eisessig. Eine Lösung der Base in Benzol gibt beim Verdunsten des Lösungsmittels zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln. Trotz wiederholten Umkrystallisierens blieb die Base immer etwas gelb gefärbt und schmolz von 84—88°. Ganz farblos und in langen Nadeln wurde das Reduktionsprodukt aus viel heissem Wasser erhalten.

Wird das salzsaure Salz in wenig Wasser gelöst und hierzu eine konzentrierte Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zugesetzt, so fällt das Platindoppelsalz in weissgelben Krystallen aus, die in Wasser unlöslich sind.

Die Analyse des gut ausgewaschenen und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Platinsalzes ergab für:

0,2180 gr Substanz 0,0708 gr Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4)_2(NH_2)_2(HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 32,71%	32,48%

Brunner und Witt gelangten zu Meta-Diamidodiphenyl ebenfalls durch Reduktion des Meta-Dinitrodiphenyls; sie erhielten es, aus der wässerigen Lösung des Sulfates durch

Alkalien abgeschieden, als ein Oel, das erst nach einigen Tagen erstarrt; ein Schmelzpunkt findet sich dort nicht aufgeführt.

Erhitzt man salzsaures Meta-Diamidodiphenyl mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem essigsaurem Natron, so bildet sich das Acetylderivat. Beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser scheidet sich dasselbe zunächst flockig aus und krystallisiert aus Essigsäure in schönen, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Brunner und Witt gefundenen überein.

p-Dinitrodiphenyl.

NO_2

NO_2

Zur Darstellung von Para-Nitrochlorbenzol wurden 30 gr Para-Nitranilin in der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure (180 gr) und ebensoviel Wasser heiss gelöst, von Unreinheiten filtriert und in bekannter Weise mit 15 gr Natriumnitrit diazotiert. Die ziemlich farblose Diazolösung wurde allmählich in 150 ccm Kupferchlorürlösung eingetragen, wobei eine starke Schaumbildung eintrat. Nachdem alles Para-Nitrochlorbenzol mit Wasserdampf übergetrieben war, blieb ein schwarzbraun gefärbter, zu kleinen Körpern vereinigter Rückstand in einer Menge von ungefähr 25% des angewandten Nitranilins.

Zur Reinigung der zurückgebliebenen Masse erwies sich auch hier die bei der Meta-Verbindung angegebene Methode als die beste. Nachdem die Substanz fein zerrieben und zur Entfernung des eingeschlossenen Para-Nitrochlorbenzols mit heissem Alkohol angerührt war, konnten aus Anilin-Alkohol und aus Essigäther (mit Tierkohle) ziemlich farblose, schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 233° isoliert werden; die Ausbeute betrug 15%.

Der Nitrokörper ist in Alkohol und Aether schwer löslich, unlöslich in Wasser; er wird dagegen von Anilin, Essigäther und Eisessig leicht in Lösung gebracht.

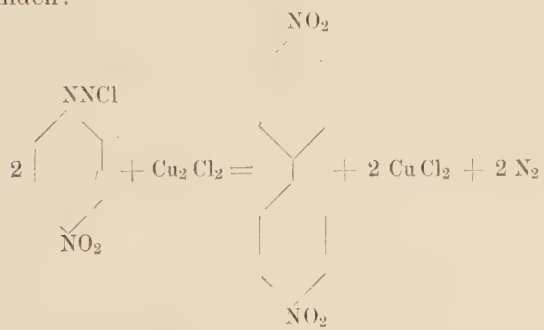
Die bei 100° getrockneten Krystalle wurden der Elementaranalyse unterworfen.

I. 0,1627 gr Substanz gaben
0,3526 gr Kohlensäure und
0,0598 gr Wasser.
II. 0,1362 gr Substanz gaben
bei 749 mm Druck und 15° C.
13,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_4)_2(NO_2)_2$	I.	II.
C = 59,02%	59,13%	
H = 3,28%	4,06%	
N = 11,47%	—	11,30%
O = 26,23%	—	
100,00%		

Zufolge des Analysenresultates und des beobachteten Schmelzpunktes unterliegt es keinem Zweifel, dass vorliegende Substanz identisch ist mit dem zuerst von Fittig[1]) aus Diphenyl und roter rauchender Salpetersäure dargestellten Para-Dinitrodiphenyl.

Die durch die Reaktion bedingte Zusammenkettung der Benzolkerne dürfte wohl in folgender Gleichung ihre Erklärung finden:



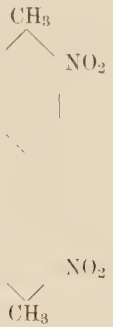
Durch Reduktion des Para-Dinitrodiphenyls mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung konnte Benzidin erhalten werden, das einerseits durch sein charakteristisches, in Wasser unlösliches Sulfat, andererseits durch seinen Schmelzpunkt 122° als solches erkannt wurde.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 124, 276 ff.

Die beschriebenen Versuche mit den drei isomeren Nitranilinen führten zu schon bekannten Diphenylderivaten, aus welchem Grunde ein Vergleich sehr leicht möglich war. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Zusammenkettung der Benzolkerne besonders leicht vor sich geht, wenn die Nitrogruppe sich in Meta- resp. Parastellung zur Diazogruppe befindet; dagegen ist bei der Orthostellung der Nitrogruppe nur geringe Ausbeute erzielt worden.

Zum weiteren wurden dieselben Versuche noch auf ein Homologes des Meta-Nitranilins ausgedehnt; es trat auch hier, wie vorauszusehen war, Bildung eines Diphenylderivates ein, wobei verhältnismässig noch grössere Ausbeute erzielt wurde.

Dinitro-p-p-ditolyl.



Das Ausgangsmaterial, das Nitro-para-toluidin

$$C_6H_3CH_3NO_2NH_2 \ (1:2:4),$$

wurde mit einigen Vereinfachungen nach der von Nölting und Collin[1]) angegebenen Methode dargestellt.

100 gr Para-Toluidin werden in 2000 gr Schwefelsäure von 66° Bé gelöst; die Lösung wird vermittelst eines Kältegemisches unter 0° abgekühlt und mit einem Gemisch von 75 gr Salpetersäure (1,48 sp. Gew.) und 300 gr Schwefelsäure (66° Bè), das man langsam aus einem Scheidetrichter zufliessen lässt, versetzt, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nur wenig über 0° steigt.

Die Reaktionsflüssigkeit wird auf ungefähr 2 kg Eis gegossen, wobei das schwefelsaure Salz ausfällt. Nach dem Kolieren desselben wird durch Zusatz von Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt; diese fällt rein gelb aus und zeigt den Schmelzpunkt 77—78°.

Es wurden nun 50 gr Nitro-para-toluidin durch 250 gr Salzsäure und 500 gr Wasser zur Lösung gebracht und, nachdem diese auf eine Temperatur von etwa 0° abgekühlt war, mit 25 gr Natriumnitrit diazotiert.

Durch allmähliges, mit häufigem Umschütteln begleitetes

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 17, 263.

Eintragen der Diazolösung in 250 ccm Kupferchlorürlösung bildete sich das Nitro-para-chlortoluol:

$$C_6H_3CH_3NO_2Cl\ (1:2:4),$$

das durch Wasserdämpfe übergetrieben werden konnte. Als Rückstand blieb eine gelb gefärbte Masse, 30—50% des angewandten Nitrotoluidins ausmachend.

Aus dieser wurde zunächst durch Alkohol das nicht vollständig übergegangene Chlorprodukt entfernt; zur weiteren Reinigung wurde wiederum mit Vorteil Anilin-Alkohol und Essigäther (unter Zuhilfenahme von Tierkohle) verwendet. Auf diese Weise konnten ganz farblose Krystallblättchen erhalten werden, die von 175—177° schmolzen.

Die Krystalle wurden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert; es wurde hierdurch die zu Anfang aufgestellte Formel bestätigt.

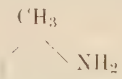
I. 0,1513 gr Substanz gaben
0,3412 gr Kohlensäure und
0,0686 gr Wasser.

II. 0,2496 gr Substanz gaben bei
744 mm Druck und 20° C.
23,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_3)_2(CH_3)_2(NO_2)_2$	I.	II.
C = 61,77%	61,53%	
H = 4,41%	5,02%	—
N = 10,29%	—	10,88%
O = 23,53%	—	—
100,00%		

Der Nitrokörper ist leicht löslich in Eisessig, Essigäther und Benzol; ziemlich schwer löst er sich in Alkohol und ist in Aether beinahe unlöslich.

Diamido-p-p-ditolyl.



Die Reduktion des Dinitro-para-para-ditolyls wurde auf dem gewöhnlichen Wege mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zugabe von Zinn und wenig Alkohol und Erwärmen auf dem Wasserbade vollzogen. Die Erwärmung wurde so lange fortgesetzt, bis sich eine Probe in Wasser klar löste. Beim Einleiten von Salzsäuregas schied sich direkt das salzsaure Salz aus, das filtriert und in wässeriger Lösung mit Ammoniak versetzt wurde. Hierdurch fällt die Base zunächst als ein Oel aus, erstarrt aber nach wenigen Minuten. Aus verdünntem Alkohol lässt sie sich leicht in farblosen Krystallblättchen erhalten, die bei 121° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{16}N_2$:

I. 0,2712 gr Substanz gaben
0,7866 gr Kohlensäure und
0,1896 gr Wasser.

II. 0,2342 gr Substanz gaben bei
745,5 mm Druck und 28° C.
28,2 ccm Stickstoff.

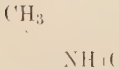
Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_3)_2(CH_3)_2(NH_2)_2$	I.	II.
C = 79.25 %	79.09 %	
H = 7.55 %	7.77 %	
N = 13.20 %		13.45 %
100.00 %		

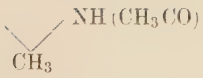
Die Base löst sich leicht in Essigäther, Eisessig, Alkohol, Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Mit Natriumnitrit giebt sie eine Tetrazoverbindung; es bot daher nicht wenig Interesse, die Eigenschaften der Farbstoffe zu untersuchen, welche sich von dieser Tetrazoverbindung ableiten.

Während die Affinität der Azofarbstoffe des Benzidins zur Pflanzenfaser eine sehr grosse ist, so tritt diese Eigenschaft schon in viel geringerem Grade auf bei den Farbstoffen, die sich vom Meta-Diamidodiphenyl ableiten, und ist fast Null bei denjenigen, die Abkömmlinge des Ortho-Diamidodiphenyls sind.

1 Molekül Diamido-para-para-ditolyl wurde mit 2 Molekülen Natriumnitrit diazotiert und hierzu eine Lösung von zwei Molekülen Naphtionsäure in einem grossen Ueberschuss von Soda gegeben. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade bildete sich ein schwach orangeroter Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle nur wenig färbte. Es liess sich dieses Verhalten zufolge der relativen Stellungen der beiden Amidogruppen voraussehen.

Acetylderivat.





Wird die mit wenig entwässertem essigsaurem Natron versetzte Base mit Essigsäureanhydrid übergossen, so tritt starke Erwärmung ein. Während kurzer Zeit wird sodann die Reaktionsflüssigkeit im Sieden erhalten; beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Acetylprodukt direkt krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure erhält man feine, weisse Nädelchen, die wenig über 260° schmelzen.

Die Analyse, die mit bei 100° getrockneter Substanz vorgenommen wurde, ergab folgende Resultate:

I. 0,2442 gr Substanz gaben
0,6496 gr Kohlensäure und
0,1580 gr Wasser.

II. 0,2442 gr Substanz gaben bei
741 mm Druck und 27° C.
21,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_6H_3)(CH_3)_2(NHCH_3CO)_2$	I.	II.
C = 72,97 %	72,56 %	
H = 6,76 %	7,16 %	
N = 9,46 %	—	9,83 %
O = 10,81 %		
100,00 %		

In Eisessig und Alkohol ist der Körper leicht löslich, zeigt geringere Löslichkeit in Essigäther und ist ganz unlöslich in Ligroïn, Aether und Benzol.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Behandeln von Ortho-Nitrodiazobenzol mit Kupferchlorür und Salzsäure entsteht das Ortho-Dinitrodiphenyl.
2. Durch Reduktion geht dasselbe in das Ortho-Diamidodiphenyl über.
3. Erhitzt man Ortho-Diamidodiphenyl mit der sechsfachen Menge 15% Salzsäure im Rohr während zehn Stunden auf 200°, so entsteht Carbazol.
4. Durch Behandeln von Meta-Nitrodiazobenzol mit Kupferchlorür und Salzsäure bildet sich das Meta-Dinitrodiphenyl.
5. Durch Reduktion von Meta-Dinitrodiphenyl entsteht Meta-Diamidodiphenyl.
6. Dieses liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 257° schmelzendes Acetylderivat.
7. Para-Nitrodiazobenzol liefert beim Behandeln mit Kupferchlorür und Salzsäure Para-Dinitrodiphenyl.
8. Durch Reduktion von Para-Dinitrodiphenyl entsteht das Para-Diamidodiphenyl.
9. Durch Behandeln von Nitro-para-diazotoluol mit Kupferchlorür und Salzsäure bildet sich das Dinitro-para-para-ditolyl.
10. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dasselbe über in Diamido-para-para-ditolyl.
11. Essigsäureanhydrid führt das Diamido-para-para-ditolyl in ein Acetylderivat über.